

環境対応型～ノンハロゲン、低有害、低発煙化～

最新 **難燃剤・難燃化技術** [技術資料集]

技 術 情 報 協 会

環境対応型 最新 難燃剤・難燃化技術 [技術資料集]

1999年7月30日 第1刷発行

定価88,200円
(本体84,000円)

発行人 高 薄 一 弘

発行所 株式会社 技 術 情 報 協 会

〒141-0031 東京都品川区西五反田2-25-2

飯嶋ビル 6F

TEL. 03(5436)7744 FAX. 03(5436)7745

印刷・製本 日 本 印 刷 株 式 会 社

ISBN4-906317-94-4 C3058

ISO-14000シリーズに代表されるように環境問題は企業の義務と位置づけられ、プリント配線板業界およびその材料を供給している銅張板業界もその渦中に置かれたつある。

このような状況下、プリント配線板も鉛系半田の使用、フロン洗浄の禁止、無溶剤化等の開発が進められていっている一方、積層板に含まれるハロゲン系難燃剤がプリント配線板を焼却処分する際にダイオキシン等の有毒物を発生することや、埋め立て廃棄処分する際に化学物質が溶出し土壌を汚染することが問題視されている。焼却炉から発生するダイオキシン問題はドイツやオランダを切っけとして指摘され、当初は欧州だけの問題と考えられていたが、ついに日本でも欧州の規制値よりはるかに高い値を示す報告が上ってきており、もはや避けては通れない問題となっている。そのため、ダイオキシンを発生しやすいと報告された特定臭素系難燃剤については日本ではすでに使用中止になっているが、さらにハロゲン系難燃剤を全く使用しない材料が求められてきている。

このような市場要求に対して当社ではまず紙フェノール材（FR-1、FR-2）から、環境対応材（ハロゲンフリー）の研究開発が進められ、欧州向けを中心に実績が上げられており、現在ではさらにガラクスエビキシ系材料（CEM-3、FR-4および多層材）まで開発され市販された。つある。

我々のエポキシ系材料の環境対応においては、コンポジット材（CEM-3）から着手し、開発目標を以下のよう

(1) ハロゲンフリー、アンチモンフリー、UL耐燃性94V-

○

(2) 耐トラッキング性 CTI600V

(3) 銅張積層板特性 CEM-3同等以上

ここで耐トラッキング性について述べる。電子機器の火災安全性に関しては従来から燃焼拡大を防止する目的で自己消化性、耐燃性がUL等の規格で設定されていた。近年家電製品の発火事故などにより、さらに積極的な火災安全性が求められるようになり、また1995年7月のPL法（製造物責任法）施行により、電子機器の安全性向上意識が更に高まった。特に高電圧用途に用いられる電源基板などの基材においては耐トラッキング性は、要求が強くなり要求されるに至った。トラッキング現象は、①ブリンク配線板の高電圧回路上に積もった塵、埃と空気中の水分により回路間に微小電流が流れ、②ジュール熱で回路間の水分が蒸発し放電が発生、③放電発生により回路間の基板に炭化部分が生成、④このメカニズムの繰り返しによって劣化が進行して最終的に絶縁破壊を生じ、

返しにより回路間の炭化が拡大し導通、発火から絶縁破壊に至る現象である。また、トランスなどの重量部品が搭載されたプリント配線板において衝撃などにより、紙フェノール材などの基材強度が強い基板では回路が断線し、回路間で放電、発火に至る現象もある。

耐トラッキング性はIEC規格 (IEC950) により、CTI値により材料グレードⅠ、Ⅱ、Ⅲa、Ⅲbの4ランクに区別されている。一般的にFR4/CEM-3のCTI値は約200VでありランクⅢに属する。耐トラッキング材としての市場要求はランクⅠ値であるCTI値600Vが求められている。

一般的にプラスチックに使用される難燃剤としては①ラジカルトラップ効果のある臭素、塩素等のハロゲン系、②炭化促進、保護皮膜作成効果のあるリン系、③不燃性ガス発生する窒素系、④脱水による温度低下、窒息効果等の無機フィラー系があり、単独もしくは組み合わせてにより難燃化を達成している(図4)。現在、CEM-3は外層に炭素化エポキシ樹脂を含有したガラスクロス、内層に臭素化エポキシ樹脂と無機フィラーを含有したガラスペーパーも使用して難燃化を達成している。そこで、現状から臭素を除いた系で無機フィラー(水酸化アルミニウム)の添加による難燃化について検討を行った。結果を図5に示す。無機フィラーの高配合により耐燃性に關してはUL94Vを達成できたが、無機フィラー配合

量としては非現実的であり、プリント配線板加工工程時の打ち抜き・ドリル加工性、および部品実装時の半田処理工程において不具合が生じることがわかった。また、現地方から臭素を除き、リン化合物を添加し検針を行っ

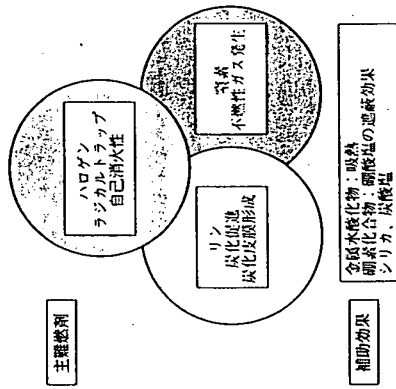


図4 難燃剤の種類とその効果

— 270 —

たが、リン化合物は吸湿性が高く、吸湿半田耐熱性が低下し、大量のリン添加は不可能であった。

そこで樹脂側面からのアプローチを開始し、硬化物の脂肪質格と燃焼メカニズムについて検討を行なった。プラスチックの燃焼性は分子構造、比熱、燃焼熱等に大きく左右されており一般的にアルキル系のものが燃焼しやすいことがわかる(表3)。

上記の点よりエポキシ樹脂の樹脂骨格による熱焼性への影響を確認した。

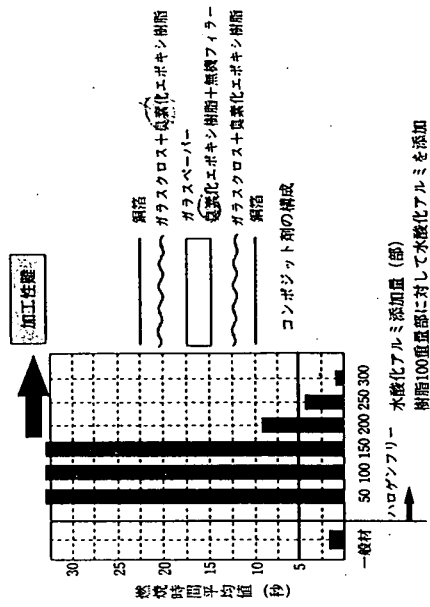


図5 鋳造ファイラー配合量と超焼性

表3 プラスチックの可燃性

プラスチック種	構造	融点指数
ポリオキシメチレン	$-(CH_2-O)-$	15.3
ポリエチレン	$-(CH_2-CH_2)-$	17.4
セルロース		19.9
ポリエステル (PET)	$-(OCH_2CHOC(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O)-$	20.6
ポリカーボネート	$-(C(=O)-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-C(=O)-O)-$	29.4
ポリフエニレンオキサイド	$-(O-C_6H_3(CN)_2-C_6H_3(CN)_2-O)-$	30.5
ポリベンズイミダゾール	$-(C_6H_4-C_6H_3N_2-C_6H_4-C_6H_3N_2)-$	41.5
炭素		56-64